



(19) Országkód:

HU



**MAGYAR
KÖZTÁRSASÁG**

**MAGYAR
SZABADALMI
HIVATAL**

SZABADALMI LEÍRÁS

(11) Lajstromszám:

215 585 B

(21) A bejelentés ügyszám: P 96 03616
(22) A bejelentés napja: 1995. 06. 27.
(30) Elsőbbségi adatok:
94201898.7 1994. 07. 01. EP
08/455,418 1995. 05. 31. US
(86) Nemzetközi bejelentési szám: PCT/EP 95/02501
(87) Nemzetközi közzétételi szám: WO 96/01054

(51) Int. Cl.⁶

A 01 N 43/653

B 27 K 3/50

(40) A közzététel napja: 1997. 09. 29.
(45) A megadás meghirdetésének a dátuma a Szabadalmi
Közlönyben: 1999. 01. 28.

(72) Feltalálók:

Valcke, Alex Raymond Albert, Wechelderzande
(BE)

van der Flaas, Mark Arthur Josepha, Herselt (BE)

(73) Szabadalmaz:

Janssen Pharmaceutica N.V., Beerse (BE)

(74) Képvisező:

DANUBIA Szabadalmi és Védjegy Iroda Kft.,
Budapest

(54)

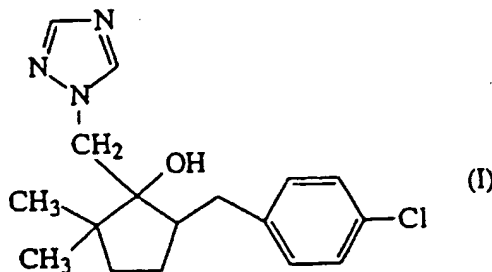
Metkonazolt és egy másik triazolt tartalmazó szinergetikus kompozíciók és ezek alkalmazása

KIVONAT

A találmány tárgya (I) képletű metkonazolt és egy (II) triazolt tartalmazó szinergetikus fungicid készítmény.

A találmány szerinti készítmény gombák leküzdésére és biológiailag lebontható anyagok, különösen fa-féleségek megóvására alkalmas, olyan módon, hogy

növényeket vagy azok megjelenési helyét vagy egy biológiailag lebontható anyagot a találmány szerinti, szinergetikus mennyiségben metkonazolt és egy másik triazolt tartalmazó fungicid készítménnyel kezelik.



HU 215 585 B

nazol(I)+ a másik triazol(II)] teljes mennyiségére vonatkoztatva és tömegarányban kifejezve favédelem esetében mintegy 1:1-től mintegy 20:1 arányú összetételig terjedhet előnyösen, különösen előnyösen pedig mintegy 2:1-től mintegy 5:1 arányú értékig terjedhet. A komplexek mono- vagy polinukleáris típusú komplexek lehetnek, és egy vagy több rész hatóanyagot tartalmazhatnak ligandumként.

A hatóanyagok fém sókkal képzett komplexeit célszerűen olyan módon állítjuk elő, hogy a fém só egy alkalmas oldószerben, például etanolban feloldjuk, majd ehhez a hatóanyagot (anyagokat) hozzáadjuk. Az így kapott komplexeket ismert módszerekkel különíthetjük el, például szűrővel vagy bepárlással, majd adott esetben tisztításnak vethetjük alá, például átkristályosítással. A só elnevezés helyett a szolvátokra is kiterjed, amilyeneket a metkonazol és a többi fungicid triazol képezni képes, így például hidrát, alkoholát és ezekhez hasonló szolvátformák lehetségesek.

A találmány szerinti szinergikus keverékek leginkább alkalmazhatók gombák leküzdésére vagy gombák növekedésének megelőzésére növényekben vagy növényi részekben; különösen növényi eredetű termékekben, ideértve a faféleségeket is; papírgyártásra szolgáló facellulózban; továbbá biológiailag lebontható (úgynevezett biodegradálható) anyagokban, így például természetes szálak textiliákban, így pamut, len, kender, gyapjú, selyem és ezekhez hasonló textiliák esetében; műszálak textiliákban, így poliamid, poliakrilnitril vagy poliészterszálak esetében vagy ilyen típusú szálak-anyagok keverékeiben; bevonóanyagok, például olajfestékek, diszperziós festékek, lakkok, filmlakkok, mészvakolat, zárófestékek és ezekhez hasonló esetében; ragasztófélék, továbbá minden olyan anyagféleség esetében, amelyek gombák által bonthatók.

A találmány szerinti szinergikus keverékek a gombák széles spektruma ellen hatásosak. Így például az alábbi gombák tartoznak ide: Ascomycetes (például Venturia, Podospheera, Erysiphe, Monilinia, Uncinula, Aureobasidium, Sclerophoma); Basidiomycetes (például Hemileia, Rhizoctonia, Puccinia, Coniophora, Serpula, Poria, Uromyces, Gloeophyllum, Lentinus, Coriolus, Irpex); Fungi imperfecti (például Botrytis, Helminthosporium, Rhynchosporium, Fusarium, Septoria, Cercospora, Alternaria, Pyricularia, Penicillium, Geotrichum).

A találmány szerinti szinergikus készítmények mindenekelőtt előnyös gyógyító, megelőző és szisztémás fungicid hatással rendelkeznek, így alkalmasak növények védelmére, különösen kultúrnövények esetében. A találmány szerinti készítményeket alkalmazhatjuk növények vagy növényi részek védelmére, például gyümölcsök, virágzat, virág, levélzet, hajtás, gyökérzet és gumóféleségek esetében, vagy mikroorganizmusok által fertőzött, károsított vagy lepusztított kultúrnövények esetében, ahol a növények későbbi növekedését védjük a mikroorganizmusokkal szemben. A találmány szerinti készítményeket használhatjuk továbbá makkfélék (gyümölcsök, gumók és gabonamagvak) dezinficiálására, növényi vágadékok kezelésére, valamint talajban elő-

forduló fitopatogén gombák leküzdésére. A találmány szerinti készítmények különösen előnyösek abból a szempontból, hogy a növények azokat jól tolerálják, továbbá alkalmazásukkor nincsenek környezeti problémák (alacsony felhasználási arány).

A találmány szerinti hatóanyag-kombinációk a kultúrnövények széles körében alkalmazhatók, az alábbiakban megnevezünk néhány olyan növényt illusztrációként, mindazonáltal a találmány korlátozása nélkül, amelyek esetében a találmány szerinti készítmények alkalmazhatók: gabonafélék, például búza, árpa, rozs, zab, rizs, cirok és ezekhez hasonló; répafélék, például cukorrépa és takarmányrépa; magvas és csonthéjas gyümölcsök és bogyók, például alma, körte, szilva, barack, mandula, cseresznye, málna, eper és földi szeder; hüvelyes növények, például bab, lencse, borsó, szójabab; olajos magvas növények, például repce, mustár, mák, olíva, napraforgó, kókuszdió, ricinusolaj, kakaó, földimogyoró; tökfélék, például takarmánytök, apró uborkafélék, dinnye, uborka, tök; rostos növények, például gyapot, len, kender, juta; citrusfélék, például narancs, citrom, grapefruit, mandarin; zöldségfélék, spenót, saláta, spárga; brassicafélék, így káposzta és fehérrépa; sárgarépa, hagyma, paradicsom, burgonya, csipős és édes bors; babérfélék, például avokádó, fahéj, kámfor; továbbá kukorica, dohány, diófélék, kávé, cukornád, tea; szőlőfélék, komló, banán; guminövények, továbbá dísznövények, például virágok és cserjék, lombhullató és örökzöld fák, például tűlevelűek. A fent felsorolt kultúrnövényekkel a találmányt csupán illusztráljuk az ol-
talmi kör korlátozása nélkül.

Az I és II hatóanyagokat tartalmazó szinergikus készítményt alkalmazhatjuk a növény föld feletti részére, előnyösen a levelekre (levélre történő alkalmazás). Az alkalmazási mód és dózis a kártevő életének biológiai és éghajlati körülményeitől függ. A hatóanyagokat alkalmazhatjuk a talajon át is, amikor is a növénybe a gyökérzetén keresztül jutnak be a hatóanyagok (szisztémás hatás révén), ez esetben a növény helyett egy folyékony készítménnyel permetezhetjük be; vagy pedig a hatóanyagokat alkalmazhatjuk úgy is, hogy a talajba egy szilárd készítményt, például granulátum formájában, juttatunk (ez a talajban történő alkalmazási mód). Az I és II vegyületeket bevonat formájában is alkalmazhatjuk, amikor is a hatóanyagokat a magra vagy egymás után, a hatóanyagokat külön-külön tartalmazó bevonó kompozícióval vagy pedig a mindkét hatóanyagot tartalmazó bevonó kompozícióval visszük fel.

A találmány szerinti szinergikus készítmények fa-konzerváló ágensként, mind a faanyag pusztulását, mind elszíneződését okozó gombák ellen alkalmazhatók. A találmány szerinti készítmények például az alábbi faanyagféleségek esetében használhatók: fatermékek, például épületfa, fűrészáru, vasúti talpfa, telefonpózna, kerítés, fabevonat, fonott fafélék, ablak-, ajtófa, rétegelt faárú, laprészek, göngyölegfa, kartonlap, összekötő és áthidaló elemek; továbbá olyan fatermékek, amelyeket általában házépítésnél, építkezéseknél és ácsmunkáknál használnak. A találmány szerinti szinergikus készítményeket előnyösen használhatjuk a cellulóz- és papíripar-

ban is, különösen a papírgyártásban használt fazúzalék gombákkal szembeni megóvására.

A faanyagot, amelyet a színeződéssel, elszíntelenedéssel és a bomlással szemben konzerválunk, például a penészedéstől, korhadástól, mechanikai sajátságainak, így törési szilárdságának, ütéssel és nyíróerőkkel szembeni szilárdságának romlásától, vagy szag, elszíneződés és korrodeálódás által okozott, a fa optikai vagy más hasznos tulajdonságában bekövetkező kedvezőtlen változásoktól kívánjuk megóvni. E jelenségeket különféle mikroorganizmusok okozzák, így például az alábbiak:

Faanyagok elszíneződését okozó gombák:

1. Ascomycetes-félék: *Ceratocystis*, például *Ceratocystis minor*, *Aureobasidium*, például *Aureobasidium pullulans*, *Sclerophoma*, például *Sclerophoma pithyophila*, *Cladosporium*, például *Cladosporium herbarum*,

2. Deuteromycetes-félék: *Fungi imperfecti*, *Aspergillus*, például *Aspergillus niger*, *Dactylium*, például *Dactylium fusarioides*, *Penicillium*, például *P. brevicaulis*, *P. variabile*, *P. funiculosum* vagy *P. glaucum*, *Scopularia*, például *Scopularia phycomyces*, *Trichoderma*, például *Trichoderma viride* vagy *Trichoderma lignorum*, *Alternaria*, például *Alternaria tenius*, *Alternaria alternata*,

3. Zygomycetes-félék: *Mucor*, például *Mucor spinosus*.

Fapusztító gombák

1. Halványpiros gombák: *Chaetomium*, például *Ch. gibbosum* vagy *Ch. alba-arenulum*, *Humicola*, például *Humicola grisea*, *Petriella*, például *Petriella setifera*, *Trichurus*, például *Trichurus spiralis*,

2. Fehér és barnászörös gombák: *Coniophora*, például *Coniophora puteana*, *Coriolus*, például *Coriolus versicolor*, *Donkioporia*, például *Donkioporia expansa*, *Glenospora*, például *Glenospora graphii*, *Gloeophyllum*, például *Gl. abietinum*, *Gl. odoratum*, *Gl. protactum*, *Gl. sepiarium* vagy *Gl. trabeum*, *Lentinus*, például *L. cyathioformis*, *L. edodes*, *L. lepideus*, *L. grinus* vagy *L. squarulosus*, *Paxillus*, például *Paxillus panuoides*, *Pleurotus*, például *Pleurotus ostreatus*, *Poria*, például *P. monticola*, *P. placenta*, *P. vaillantii* vagy *P. vaporaria*, *Serpula* (*Merulius*), például *Serpula himantoides* vagy *Serpula lacrymans*, *Stereum*, például *Stereum hirsutum*, *Trychophyton*, például *Trychophyton mentagrophytes*, *Tyromyces*, például *Tyromyces palustris*.

A faanyagot, állapotának megóvására a találmány szerinti szinergikus készítménnyel kezeljük. A kezelést különféle módszerekkel hajthatjuk végre, így például zárt nyomás alatti vagy vákuumrendszerekben, termikus vagy merítési rendszerben és ezekhez hasonló módon, vagy a fakonzerváló ágens metkonazol és fungicid triazolt tartalmazó készítménnyel végzett legkülönbözőbb felületi kezeléssel, például festéssel, merítéssel, permetezéssel vagy áztatással.

A találmány szerinti készítményekben az I képletű metkonazol és II fungicid triazol hatóanyagok olyan mennyiségben vannak jelen, amelyek az alkalmazás során egymásra szinergikus hatást fejtenek ki.

Közelebbről, a közvetlenül felhasználásra szánt készítmények esetében a metkonazol bázis ekvivalensben kifejezett koncentrációja 10 és 15 000 ppm között, különösen 50 és 12 000 ppm között vagy 50 és 6000 ppm között, még inkább 100 és 3000 ppm között lehet; míg a másik azolvegyület bázis ekvivalensben kifejezett koncentrációja 10 és 15 000 ppm között, különösen 50 és 10 000 ppm között vagy 100 és 800 ppm között, még inkább 200 és 6000 ppm között lehet. Számos esetben a közvetlenül felhasználásra szánt készítmények az e leírásban szintén a készítmények közé sorolt koncentrátumok vizes vagy szerves közeggel végzett hígításával állíthatók elő. A fenti készítményekben a hatóanyagok mennyisége 0,01 és 95 tömeg% közötti, előnyösen 0,1 és 50 tömeg% közötti, különösen 0,1 és 20 tömeg% közötti, igen előnyösen 0,1 és 15 tömeg% közötti érték lehet. A találmány szerinti készítményeket előnyösen oldat vagy emulzió formában használjuk.

A találmány szerinti szinergikus készítményben az I és II hatóanyagok aránya viszonylag széles tartományon belül változhat, a II hatóanyag természetétől függően. Az arányt azonban úgy kell megválasztani, hogy szinergikus készítményt kapjunk. Közelebbről az I és II komponensek (metkonazol és a másik triazol) tömegének aránya 50:1 és 1:50 közötti, különösen 20:1 és 1:20 közötti érték lehet. Ez az arány előnyösen 10:1 és 1:10 között, különösen előnyösen 5:1 és 1:5 között lehet.

Az I és II hatóanyagokat eredeti formájukban vagy készítményekben szokásosan alkalmazott segédanyagokkal együtt használjuk. A formulációkat, azaz készítményeket, preparátumokat és keverékeket, amelyek a hatóanyagokat és adott esetben egy szilárd vagy folyékony segédanyagot tartalmaznak, a szokásos módon állíthatjuk elő: így például a hatóanyagokat homogénra keverve vagy aprítva töltőanyagokkal, például oldószerrel; szilárd hordozókkal; és adott esetben felületaktív anyagokkal, emulgeálható koncentrátumokat, közvetlenül permetezhető vagy hígítható oldatokat, híg emulziókat, nedvesíthető porokat, oldható porokat, porokat, granulátumokat és például egy polimer anyagba történő beágyazással kapszulákat képezve. A készítményeknek mind megjelenési formáját, mind a felhasználás módját, amely lehet permetezés, porlasztás, porozás, szórás vagy öntözés, ecsetelés, merítés, áztatás vagy impregnálás, a felhasználás célja és a szokásos körülmények határozzák meg. Természetesen általában eltérő sajátságokkal rendelkező különböző típusú készítmények szükségesek növényvédelmi, illetve anyagmegóvási célokra. A fent ismertetett mindkét készítménytípusban mind vivő-, mind segédanyagok alkalmazása egyaránt előnyös.

A találmány szerinti készítményekben alkalmas vivő- és segédanyagok lehetnek a szilárd vagy folyékony anyagok, amelyek ismert módon alkalmasak növények vagy előfordulási helyük; vagy növényi eredetű termékek, különösen faanyagok kezelésére szánt készítmények előállításához. Ilyen vivő- és segédanyagok például a természetes vagy regenerált ásványi anyagok, oldószerek, diszpergálószer, felületaktív anyagok, nedvesítőszer, ragasztó- és töltőanyagok, kötőanyagok,

trágyázószerek, fagyásgátló anyagok, taszító anyagok, színezőszerek, korróziógátló anyagok, víztaszító szerek, szárítószerek, UV-stabilizáló anyagok és további hatásos alkotó komponensek.

A szilárd vívőanyagok, amelyeket például por és diszpergálható porkészítmények esetében alkalmazunk, általában természetes töltőanyagok, így kalcit, talkum, kaolin, montmorillonit vagy attapulgit lehetnek. A készítmény fizikai sajátosságainak megjavítása érdekében adott esetben nagy diszperzitású kovasavat vagy nagy diszperzitású abszorbens polimereket is alkalmazhatunk. Alkalmas granulált abszorbens vívőanyagok a porózus típusú, például habkő, téglapor, szepiolit vagy bentonit vívőanyagok; és alkalmas nem szorbens típusú vívőanyagok, például a kalcit vagy homok. Ezenfelül számos szervetlen vagy szerves pregranulált anyagot is alkalmazhatunk, például előnyösen dolomitot vagy porított növényi maradékokat.

Alkalmas oldószerek az aromás szénhidrogének, előnyösen a 8–12 szénatomosak, például a dimetil-benzol-keverékek vagy helyettesített naftalinok, ftalátok, így például dibutil-ftalát vagy dioktil-ftalát; alifás vagy aliciklusos szénhidrogének, például ciklohexán vagy paraffinok; alkoholok és glikolok; továbbá étereik és észterek; így például etanol, etilén-glikol, etilén-glikol-monometil vagy monoetil-éter; ketonok, például ciklohexanon; erősen poláris oldószerek, például N-metil-2-pirrolidon, dimetil-szulfoxid vagy dimetil-formamid; továbbá növényi olajok vagy epoxidált növényi olajok, így például epoxidált kókuszolaj vagy szójaolaj; vagy víz; vagy a fenti oldószerek keveréke.

Alkalmas felületaktív anyagok a találmány szerinti készítmények esetében azok a nemionos, kationos és/vagy anionos típusú felületaktív anyagok, amelyek jó emulgeáló, diszpergáló és nedvesítő tulajdonságokkal rendelkeznek. E helyen a felületaktív anyagok közé tartozónak tekintjük az egyes felületaktív anyagokból képzett keverékeket is.

Alkalmas anionos típusú felületaktív anyagok lehetnek mind a vízdékony szappanok, mind a vízdékony szintetikus felületaktív anyagok. Alkalmas szappanok az alkálifémsók, alkáliföldfémsók vagy nagyobb szénatomszámú zsírsavak (C_{10} – C_{22}) adott esetben helyettesített ammóniumsói, például olaj- vagy sztearinsav nátrium- vagy káliumsói, vagy természetes zsírsav-keverékek nátrium- vagy káliumsói, ahol a természetes zsírsav-keverékeket például kókuszolajból vagy faggyúolajból lehet kinyerni. Ezen felül alkalmasak például a zsírsav-metil-aurin-sók is.

Leggyakrabban mindazonáltal az úgynevezett szintetikus felületaktív anyagokat alkalmazzuk, különösen zsírsav-szulfonátokat, zsír-szulfátokat, szulfonát-benzimidazol-származékokat vagy alkil-aril-szulfonátokat. A zsír-szulfonátok vagy szulfátok általában alkálifémsók vagy alkáliföldfémsók formájában, vagy adott esetben helyettesített ammóniumsók formájában lehetnek jelen, továbbá olyan, 8–22 szénatomos alkilcsoportot tartalmaznak, amelyek acilcsoportból származtatott csoportokat is tartalmaznak, így például lehetnek: lignoszulfonsav vagy dodecil-szulfát vagy egy ter-

mészetes zsírsavakból kapott zsíralkohol-szulfát-keverék nátrium- vagy káliumsói. E vegyületek tartalmaznak továbbá kénsav-észterek sóit és zsíralkohol/etilén-oxid adduktumok szulfonsavszármazékainak sóit is.

5 A szulfonát-benzimidazol-származékok előnyösen két szulfonsavcsoportot és egy 8–22 szénatomos zsírsavcsoportot tartalmaznak. Például az alkil-aril-szulfonátok a dodecil-benzolszulfonsav, dibutil-naftalin-szulfonsav vagy egy naftalinszulfonsav/formaldehid kondenzációs termék nátrium-, kalcium- vagy trietanolamin sói lehetnek. Szintén alkalmasak a megfelelő foszfátok, például a p-nonil-fenol 4–14 mol etilén-oxiddal képzett adduktum foszforsav-észterének sói, vagy a foszfolipidek.

15 Nemionos típusú felületaktív anyagként előnyösek az alifás vagy cikloalifás alkoholok poliglikol-éter-származékai, vagy telített vagy telítetlen zsírsavak és alkil-fenolok, amelyek 3–10 glikol-éter-csoportot, az alifás szénhidrogénrészben 8–20 szénatomot tartalmaznak és 20 6–18 szénatomos alkilcsoportot az alkil-fenol alkilcsoportjaként.

Alkalmas nemionos típusú felületaktív anyagok továbbá a polietilén-oxidnak polipropilén-glikollal, etiléndiamino-polipropilén-glikollal képzett vízdékony

25 adduktumai, amelyek az alkil-láncban 1–10 szénatomot tartalmaznak, továbbá 20–250 etilén-glikol-étercsoporttal és 10–100 propilén-glikol-étercsoporttal rendelkeznek. E vegyületek általában 1–5 etilén-glikol-egységet tartalmaznak egy propilén-glikol-egységre vonatkoztatva. A nemionos típusú felületaktív anyagokra az alábbiakat nevezzük meg példaként, nonil-fenol-polietoxi-etanolok, ricinusolaj-poliglikol-éterek, polipropilén/polietilén-oxid adduktumok, tributil-fenoxi-polietoxi-etanol, polietilén-glikol és oxi-fenoxi-polietoxi-etanol. Alkalmas nemionos típusú felületaktív anyagok továbbá a polietilén-szorbit zsírsav-észterei, például a polioxi-etilén-szorbit-trioleát. Ezek különösen előnyösen alkalmazhatók anyagvédelemre, főként a faanyagok megővására szánt készítmények esetében.

40 Kationos típusú felületaktív anyagok előnyösen például a kvaterner ammóniumsók, ahol legalább az egyik N-szubsztituens egy 8–22 szénatomos alkilcsoport, míg a további szubsztituensek helyettesíthetetlenek vagy halogénezett-(kis szénatomszámú)alkilcsoportok, benzilcsoport vagy hidroxil-(kis szénatomszámú)alkilcsoportok. E sók előnyösen halogenid, metil-szulfát vagy etil-szulfát formában vannak jelen, ilyen sók például a sztearil-trimetil-ammónium-klorid vagy benzil-bisz(2-klór-etil)-etil-ammónium-bromid. E felületaktív anyagok különösen előnyösen alkalmazhatók az agrokémiai felhasználásra szánt készítmények esetében.

A különféle készítményekben szokásosan alkalmazott felületaktív anyagokat az alábbi publikációk ismertetik: „McCUTCHEON'S Detergents and Emulsifiers Annual”, MC Publishing Corp., Ridgewood, New Jersey, 1981; H. Stache, „Tensid-Taschenbuch”, 2. kiadás, C. Hanser Verlag, Munich & Vienna, 1981, M. és J. Ash, „Encyclopedia of Surfactants”, Vol. I–III, Chemical Publishing Co., New York, 1980–81.

Az alábbiakban részletesen ismertetett készítmények különösen a növényvédelemben alkalmazhatók. Általában e készítményeket úgy tervezzük, hogy azok a kultúrnövényekre ártalmatlanok legyenek, egyszerűen és biztonságosan legyenek alkalmazhatók, a gazdanövényre vonatkoztatva jó biológiai hozzáférhetőséggel rendelkezzenek, és a környezetben csak időlegesen legyenek jelen. Különösen előnyös adalékanyagok azok, amelyek a felhasználás előnyös befolyásolására és a hatóanyagok dózisának csökkentésére használhatók, ilyenek például a természetes (állati vagy növényi) vagy szintetikus cefalin vagy lecitin típusú foszfolipidek, így például foszfatidil-etanolamin, foszfatidil-szerin, foszfatidil-glicerol, lizolecitin vagy kardiolipin. E foszfolipidek állati vagy növényi sejtekből, közelebből agy-, szív- vagy májszövetből, illetve tojássárgából vagy szójababából nyerhetők. Alkalmos foszfolipidek például a foszfatidil-kolin-keverékek. Szintetikus foszfolipidek például a dioktanil-foszfatidil-kolin és a dipalmitoil-foszfatidil-kolin.

A folyadék készítmények esetében, különösen a vizes vagy alkoholos készítmények esetében, célszerűen egy megfelelő felületaktív anyagot, így anionos, kationos vagy nemionos vagy amfoter típusú felületaktív anyagot alkalmazunk. E felületaktív anyagok előnyösen kationos típusú felületaktív anyagok, különösen előnyösen kvaterner-ammónium-sók vagy kvaterner-ammónium-sók keverékei. Kvaterner ammónium típusú felületaktív anyagként például négy szénhidrogéncsoportot tartalmazó ammóniumsókat alkalmazhatunk, ahol a szénhidrogéncsoportok halogénatommal, fenilcsoporttal, szubsztituált fenilcsoporttal vagy hidroxilcsoporttal lehetnek helyettesítve; különösen a szénhidrogén-csoportok alkil- vagy alkenilcsoportok lehetnek; továbbá lehetnek zsírsavakból vagy alkoholokból származtatott csoportok, például cetil, lauril, palmitil, mirisztil, oleil és ezekhez hasonló csoportok; vagy lehetnek kókuszolaj, faggyúolaj vagy szójababól hidrolizátumaiból származtatott csoportok vagy ezeknek hidrogénezett formái lehetnek.

Ilyen ammóniumsók például trimetil-alkil-ammónium-halogenidek, így például trimetil-decil-ammónium-klorid, trimetil-dodecil-ammónium-klorid, trimetil-(faggyúolaj)-ammónium-klorid, trimetil-oleil-ammónium-klorid; vagy dimetil-alkil-benzil-ammónium típusú kvaterner sók, például dimetil-decil-benzil-ammónium-klorid, dimetil-dodecil-benzil-ammónium-klorid, dimetil-hexadecil-benzil-ammónium-klorid (triviális névvel „cetalkónium-klorid”), dimetil-oktadecil-benzil-ammónium-klorid, dimetil-(kókuszolaj)-benzil-ammónium-klorid, dimetil-(faggyúolaj)-benzil-ammónium-klorid; és különösen dimetil-(8–18 szénatomos alkil)-benzil-ammónium-klorid-keverékek, közös nevük „benzalkónium-klorid”; dimetil-dialkil-ammónium-halogenidek, például dimetil-dioktil-ammónium-klorid, dimetil-dodecil-ammónium-klorid, dimetil-didodecil-ammónium-klorid, dimetil-di(kókuszolaj)-ammónium-klorid, dimetil-di(faggyúolaj)-ammónium-klorid, dimetil-oktil-decil-ammónium-klorid, dimetil-dodecil-oktil-ammónium-klorid, dimetil-dihidrogén-(faggyúolaj)-ammónium-klorid.

A fenti kvaterner ammóniumsók esetében az egyes szubsztituensek megjelölésében a kókuszolaj, faggyúolaj és hidrogénezett faggyúolaj elnevezés alatt a kókuszolajból, faggyúolajból, illetve a hidrogénezett faggyúolajból származtatott szénhidrogéncsoportokat értjük.

A kvaterner ammónium típusú felületaktív anyag és az I hatóanyag tömegaránya 1:1 és 10:1 arányok közötti érték lehet. Kiváló eredmények érhetők el azokban az esetekben, amikor is ez az arány 5:1.

Az alábbiakban ismertetett készítmények, illetve az azokkal kapcsolatos megállapítások a faanyagvédelemre történő felhasználásra vonatkoznak elsősorban. E készítményeket olyanra tervezzük, hogy azok jól behatoljanak a fába, ott hosszabb ideig jelen legyenek, továbbá iparilag alkalmazhatók legyenek.

Egy úgynevezett biocid hatást kifejtő kvaterner ammóniumvegyületet vagy egy tercier-amin-sót előnyösen használhatunk triazolvegyületek fém-sók vizes oldatában képzett emulziós készítményei esetében. Így mikroemulziók képezhetők, amelyek különösen előnyösek fa konzerválására. Ezen segédanyagok alkalmazásának további előnye a triazolvegyületek oldékonyságát növelő hatásukkal, az általuk is kifejtett biocid hatásukkal, továbbá a készítmény fába való behatolását elősegítő hatásukkal van összefüggésben.

Kötőanyagok alatt kötési képességgel rendelkező száradó olajokat (például lenolajat) és gyantákat értünk, amelyek vízzel hígíthatók vagy szerves oldószerekben emulgeálhatók vagy diszpergálhatók vagy szerves oldószerekkel hígíthatók. Kötőanyagként például akril, vinil, poliészter, poliuretán, alkid, fenol, szénhidrogén és szilikon típusú gyanták alkalmazhatók. Kötőanyagként előnyösen egy alkid típusú gyanta száradó olajjal képzett keverékei alkalmazhatók. A kötőanyagok egy része helyett egy vagy több fixáló ágenszt vagy egy vagy több lágyítószert is alkalmazhatunk. Ezek a segédanyagok lassítják vagy megakadályozzák a hatóanyagok elpárolgását, kiválását vagy kristályosodását. E segédanyagok a kötőanyag mintegy 0,01% és mintegy 30% közötti mennyiségét helyettesíthetik. Alkalmos lágyítószerek a ftálsav-észterek, például a dibutil-, dioktil- és benzil-butil-ftalát észterek; foszforsav-észterek, például tributil-foszfát; zsírsav-észterek, például bisz(2-etil-hexil)-adipát, butil-sztearát, amil-sztearát, butil-oleát; glicerol-éterek; glikol-éterek; glicerol-észterek; valamint p-toluol-szulfonsav-észterek. Alkalmos fixáló ágensek a polivinil-alkil-éterek, például a polivinil-metil-éterek; vagy ketonok, például benzofenon vagy etilén-benzofenon.

A hatóanyagok szerves oldószerekben való oldhatóságát tekintetbe véve, azok jól alkalmazhatók nem vizes közegekben, amely alkalmazási mód a fakonzerválás szempontjából bír jelentőséggel. A megóvando faanyagot vagy fatermékeket ilyen oldatokkal egyszerűen impregnálhatjuk. Szerves oldószerként alkalmazhatók alifás és aromás szénhidrogének, ezek klórozott származékai, savamidok, ásványi olajok, alkoholok, éterek, glikol-éterek, így például az alábbi oldószerek, metilén-klorid, propilén-glikol, metoxi-etanol, etoxi-etanol, N,N-dimetil-formamid, továbbá ezekhez hasonló oldó-

szerek, valamint ilyen típusú oldószerek keverékei, amelyekhez adott esetben diszpergáló vagy emulgeáló ágensek, például szulfatált ricinusolaj, zsíralkohol-szulfátok és egyéb segédanyagok is adhatók.

Különösen előnyösek a vízzel hígítható fakonzerváló készítmények, amelyek egy alkalmas oldószer, alkalmas oldódást elősegítő ágens (úgynevezett szolubilizálószer) és a két hatóanyag megfelelő mennyiségét tartalmazzák. E készítmények előnyösen 10–80% oldószert, 20–80% szolubilizálószer és 0,01 és 10% közötti mennyiségben I és II hatóanyagokat tartalmaznak.

E vízzel hígítható fakonzerváló készítményekben előnyösen alkalmazható oldódást fokozó ágensek az alábbiak lehetnek:

i) 1–60 mol etilén-oxid 1 mol fenollal képzett addíciós termékei, amelyek legalább egy 1–15 szénatomos alkilcsoporttal vannak helyettesítve; vagy

ii) 1–60 mol etilén-oxid 1 mol ricinusolajjal képzett addíciós termékei.

A legelőnyösebb oldódást fokozó ágensek:

i) 1–60 mol etilén-oxid 1 mol nonil-fenollal vagy oktil-fenollal képzett addíciós termékei; vagy

ii) 1–60 mol etilén-oxid 1 mol ricinusolajjal képzett addíciós termékei.

Alkalmas oldószer alatt elhelyezett olyan oldószert értünk, amely elegendő mértékben szolubilizálja a hatóanyagokat, és amely az oldódást fokozó ágenssel kombinálva homogén elegyet képez egy túlnyomóan vizes közegnek tekinthető eleggyel. Oldószerként előnyösek a 2-butoxi-etanollal, butil-2-hidroxi-ecetsav-észter és propilén-glikol-monometil-éter.

Fa megővéására szánt, vízzel hígítható előnyös készítmények I képletű metkonazol és II fungicid triazolt, egy rézvegyületet, alkalmas oldószereket és/vagy oldódást fokozó ágenseket és adott esetben egyéb segédanyagokat tartalmaznak. Oldószerként alkalmasak például a következők: alkoholok (etanol, izopropanol); glikolok (etilén- és propilén-glikol); glikol-éterek (etilén-glikol-monometil- és monoetil-éter); dimetil-formamid, N-metil-pirrolidon; amelyek homogén koncentrátumokat képeznek. Oldódást fokozó ágensként karbonsavakat vagy amin-, alkálifém- vagy réz-só formákat alkalmazhatjuk olyan mennyiségben, amelynek révén a homogén koncentrátumban az alkalmazott szerves oldószer mennyisége minimalizálható. E savak lehetnek például propionsav, hexánsav, heptánsav, 2-etil-hexánsav, izooktánsav, szecbinsav, ciklohexánsav, benzoésav, 3-hidroxi-benzoésav és 4-hidroxi-benzoésav. E vízzel hígítható, oldódást fokozó anyagként egy karbonsavat tartalmazó homogén készítmények ipari alkalmazhatóságát tovább javíthatjuk etiléniminből (más néven aziridin) származtatott polietiléniminnek (rövidítve: PEI, polimin), általános képletű $(C_2H_5N)_n$ alkalmazásával. A polimerizációs fok, amelyet n értékével jellemezünk, 10-nél nagyobb, előnyösen mintegy 50 és mintegy 1000 közötti érték, különösen előnyösen mintegy 150. Az alkalmazott rézvegyület komplexálására alkanol-aminok, előnyösen monoetanol-amin, továbbá di- és trietanol-amin különösen hasznos lehet. Általában 1 mol rézre vonatkoztatva 4 mólekvalens alkanol-amint alkalmazhatunk. Továb-

bi előnyös additív ágensek például a bórszármazékok, így például bórsav, valamint sói és észterei; és fluoridok, így például kálium-fluorid.

Vízzel hígítható homogén koncentrátumok összetétele tömeg%-ban kifejezve például az alábbi:

2,5–45%, különösen 10–20% rézvegyület,
5–50%, különösen 20–40% alkanol-amin,
0,25–15%, különösen 1–10% triazolok (I+II),
0,5–30%, különösen 5–15% felületaktív anyag(ok),
0–40% más fungicid vegyület(ek),
0–40% oldószer(ek),
0–40% karbonsav(ak) és
0–40% polimin.

A fenti vízzel hígítható fakonzerváló folyadékok előnye, hogy csaknem azonnal homogén vagy kvázi homogén oldatok képződnek e folyadékok döntően vizes közegekkel való összekeverésével. Az így kapott oldatok rendkívül nagy fizikai stabilitással rendelkeznek, nemcsak közönséges hőmérsékleten, azaz 15 °C és 35 °C közötti hőmérsékleten, hanem alacsonyabb hőmérsékleteken is. Így ezeknek az oldatoknak fizikai stabilitása nem romlik néhány fagyási-olvadási ciklus után sem. Ezek a homogén oldatok továbbá rendelkeznek azzal az előnnyel is, hogy a fafelületet jól átnedvesítik, és jelentős mértékben behatolnak a fába, így módon az oldat és hatóanyagainak fa által történő felvételét biztosítva, és ennek révén a kezelt fa kívánt konzerválását megvalósítva. Ezentúl a vizes oldat egyenletes felvétele miatt a fakonzerváló folyadék és a kapott vizes oldat készítmény különösen alkalmas azokban a kezelési eljárásokban, amelyek egy folyamatos eljárás lehetőségét is szükségessé tehetik, így például impregnálás vagy merítéssel módosított esetekben.

Mindezek mellett a fakonzerváló folyadékokkal képzett oldatok egyesítik a fenti előnyöket azokkal az előnyökkel, amelyek a túlnyomóan vizet tartalmazó közegekre jellemzők, ilyenek például a viszonylag magas lobbánáspont és csökkent mértékű toxicitás, ami a környezetre gyakorolt hatás és a felhasználó egészsége és biztonsága szempontjából előnyös, irritáció nélküli, és ezekhez hasonló egyéb kedvező hatásban nyilvánul meg.

A fenti fakonzerváló oldatokban, amelyeket a fával hozunk érintkezésbe, és amelyek vagy maguk a fenti készítmények, vagy azokból hígítással képezhetők, a metkonazol koncentrációja 100 és 10 000 ppm közötti, különösen 200 és 5000 ppm közötti, előnyösen 500 és 1000 ppm közötti lehet; míg a II vegyület koncentrációja 100 és 15 000 ppm közötti érték, különösen 300 és 7500 ppm közötti, és előnyösen 750 és 1500 ppm közötti érték lehet.

Ezekben a fakonzerváló oldatokban az I és II hatóanyagok (metkonazol/egy fungicid hatású triazol) aránya olyan, hogy mindkét hatóanyaggal szinergetikus fungicid hatást kapjunk. Közelebről az I és II vegyület tömegaránya 20:1 és 1:20 közötti érték, előnyösen 10:1 és 1:10 közötti érték, különösen előnyösen mintegy 5:1 és 1:5 közötti érték lehet. Abban az esetben, amikor a II fungicid hatású triazolként propiconazolt használunk, úgy az I és II vegyület tömegaránya elő-

nyösen 2:1 és 1:4 közötti, különösen előnyösen 1:1 és 1:3 közötti, közelebből mintegy 1:2 érték.

A találmány szerinti készítmények a fent említett I és II hatóanyagokon kívül más hatóanyagokat, például más mikrobiocid hatású anyagokat, különösen inszekticideket, baktericid, akaricid, nematocid, herbicid hatású anyagokat, növényi növekedést szabályozó anyagokat, trágyázószereket vagy további fungicid hatású anyagokat is tartalmazhatnak. Antimikrobiás hatású ágenseként, amelyek a hatóanyagokkal kombinációban alkalmazhatók, például az alábbi antimikrobiás vegyületesz-tályok jöhetnek számításba: fenolszármazékok, így 3,5-diklór-fenol, 2,5-diklór-fenol, 3,5-dibrom-fenol, 2,5-dibrom-fenol, 2,5-(illetve 3,5)-diklór-4-brom-fenol, 3,4,5-triklór-fenol, tribrom-fenol, tetraklór-fenol, 3-metil-4-klór-fenol; klórozott hidroxidifenil-éter-vegyületek, például 2-hidroxidifenil-éter, 2,4,6-triklór-difenil-éter, fenil-fenol(o-, m-, p-) 4-klór-3-fenil-fenol, 4-klór-2-benzil-fenol, diklorofén, hexaklorofén; aldehidek, így például formaldehid, glutaraldehid, szalicilaldehid, alkoholok, így például fenoxi-etanol; mikrobaellenes karbonsavak és származékaik; fémorganikus vegyületek, így például tributil-ón; jódegyületek, így például jódforok, jód-nium vegyületek; di-jód-metil-p-tolil-szulfon, 3-jód-2-propinil-alkohol, 4-klór-fenil-3-jód-propargil-formal, 3-brom-2,3-dijód-2-propenil-etil-karb-Rat, 2,3,3-trijód-allil-alkohol, 3-brom-2,3-dijód-2-propenil-alkohol, 3-jód-2-propinil-n-butyl-karbamat, 3-jód-2-propinil-n-hexil-karbamat, 3-jód-2-propinil-ciklohexil-karbamat, 3-jód-2-propinil-fenil-karbamat; mono-, di- és poliaminok, így például dodecyl-amin vagy 1,10-di(n-heptil)-1,10-diaminodekán; szulfónium- és foszfóniumvegyületek; merkaptovegyületek, valamint ezek alkáli-, alkáliföldfém- és nehézfém-sói, például 2-merkaptopiridin-N-oxid és annak nátrium-, vas-, mangán- és cink-sója, 3-merkaptopiridazin-2-oxid, 2-merkaptokinoxalin-1-oxid, 2-merkaptokinoxalin-di-N-oxid, továbbá a fenti merkaptovegyületek szimmetrikus diszulfidjai; karbamidok, így például tribrom- vagy triklór-karbanilid, diklór-(trifluor-metil)-difenil-karbamid; tribrom-szalicil-anilid; 2-brom-2-nitro-1,3-dihidroxipropán (bronopol); diklór-benzoxazon; klórhexidin; szulfenamidok, például diklór-fluanid, tolilfluanid, folpet, fluor-folpet; benzimidazolon, például karbendazim, benomil, fuberidazol, tiabendazole; tiocianátok, például tiocianát-metil-tio-benzotiazol, metilén-bisz(tiocianát); kvaterner ammóniumvegyületek, például benzil-dimetil-tetradecil-ammónium-klorid, benzil-dimetil-dodecil-ammónium-klorid, didecil-dimetil-ammónium-klorid; benzil-dimetil-dodecil-ammónium-klorid, didecil-dimetil-ammónium-klorid; morfolinszármazékok, például tridemorf, fenpropimorf, falimorf; azolonok, például triadimefon, triadimenol, bitertanol, prokloráz; 2-(1-klór-ciklopropil)-1-(2-klór-fenil)-3-(1H-1,2,4-triazol-1-il)-propán-2-ol; izotiazolinon vegyületek, például N-metil-izotiazolin-3-on, 5-klór-N-metil-izotiazolin-3-on, 4,5-diklór-N-oktil-izotiazolin-3-on, N-oktil-izotiazolin-3-on; benzizotiazolinon, ciklopenténizotiazolinon; tetraklór-4-metil-szulfonil-piridin; fém-sók, például ón-, réz-, cink-naftenát, oktoát, 2-etil-hexanoát, oleát, foszfát, benzoát;

oxidok, például tributil-ón-oxid, Cu_2O , CuO , ZnO ; dialkil-ditiokarbamat, például dialkil-ditiokarbamatok, nátrium- és cink-sói, tetrametil-tiurámdiszulfid; nitrilek, például 2,4,5,6-tetraklór-izoftalodinitril; benzotiazolonok, például 2-merkaptobenzotiazol; kinolinok, például 8-hidroxikinolin és Cu-sói; bőrvégyszerek, például bórsav, bórsav-észterek, borax; formaldehid és formaldehidet leadó vegyületek, például benzil-alkoholmono(poli)hemiformál, oxazolidin, hexahidro-S-triazin, N-metilol-klór-acetamid, paraformaldehid; trisz-[N-(ciklohexil-diazénium-dioxi)]-aluminium, N-(ciklohexil-diazénium-dioxi)-tributyl-ón-bisz[N-(ciklohexil-diazénium-dioxi)]-réz.

A találmány szerinti hatóanyagokkal, például az alábbi inszekticidek kombinálhatók: természetes eredetű inszekticidek, például nikotin, rotenon, piretrum és hasonlók; klórozott szénhidrogének, például lindán, klórdán, endosulfán és hasonlók; szerves foszforvegyületek, például azinfosz-etil, azinfosz-metil, 1-(4-klór-fenil)-4-(O-etil,S-propil)-foszforil-oxipirazol, klórpíroz, kumafosz, demeton, demeton-S-metil, diazinon, diklórvosz, dimetoát, etoprofosz, etrimfosz, fenitroton, fention, heptenofosz, paration, paration-metil, foszalon, foxim, pirimifosz-etil, pirimifosz-metil, profenofosz, protiofosz, szulfprofosz, triazofosz, triklorfon; karbamátok, például aldikarb, bendiokarb, karbaril, karbofurán, karboszulfán, kloetokarb, 2-(1-metil-propil)-fenil-metil-karbamat, butokarboxim, butoxi-karboxim, fenoxikarb, izoprokarb, metomil, metiokarb, oxamil, pirimikarb, promekarb, propoxur és tiodikarb; biológiai inszekticidek, például *Bacillus thuringiensis*-ből származó anyagok; szintetikus piretroidok, például alletrin, alfa-metrin, bioresmetrin, bifentrin, cicloprotrin, cívlutrin, cyhalotrin, cipermetrin, dekametrin, deltametrin, fenpropatrin, fenflutrin, fenvalerát, flucitrinát, flumetrin, fluvalinát, halotrin, permetrin, resmetrin és tralometrin, α -ciano-3-fenil-2-metil-benzil-2,2-dimetil-3-(2-klór-2-trifluor-metil-vinil)-ciklopropán-karboxilát; szerves szilíciumvegyületek, így például dimetil-fenil-szilil-metil-3-fenoxi-benzil-éter-származékok, például dimetil-(4-etoxi-fenil)-szilil-metil-3-fenoxi-benzil-éter, vagy dimetil-fenil-szilil-metil-2-fenoxi-6-piridil-metil-éterek, például dimetil-(9-etoxi-fenil)-szilil-metil-2-fenoxi-6-piridil-metil-éter vagy [(fenil)-3-(3-fenoxi-fenil)-propil]-(dimetil)-szilánok, például (4-etoxi-fenil)-[3-(4-fluor-3-fenoxi-fenil)-propil]-dimetil-szilán, szilafluofén; nitroiminek és nitrometilén-vegyületek, például 1-(6-klór-3-piridinil-metil)-4,5-dihidro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (imidakloprid); benzoil-ureák, például lufenuron, hexaflumuron, flufenoxuron.

A találmány szerinti metkonazol/triazol szinergikus keverékekkel különösen előnyösen kombinálható hatóanyagok a következők: diklór-fluanid, tolil-fluanid, benzil-dimetil-dodecil-ammónium-klorid, didecil-dimetil-ammónium-klorid, 3-brom-2,3-dijód-2-propenil-alkohol, 3-jód-2-propinil-n-butyl-karbamat, o-fenil-fenol, m-fenil-fenol, p-fenil-fenol, 3-metil-4-klór-fenol, tiocianát-metil-tio-benzotiazol, N-metil-izotiazolin-3-on, 5-klór-N-metil-izotiazolin-3-on, 4,5-diklór-N-oktil-izotiazolin-3-on, N-oktil-izotiazolin-3-on, benzil-alko-

hol-mono(poli)-hemiformál, N-metilol-klór-acetamid, foxim, civlutrin, permetrin, cipermetrin, deltametrin, imidacloprid, silafluofen, lufenuron, bifentrin, fenoxi-carb, hexaflumuron, flufenoxuron.

Anyagféséseket (különösen faanyagot) elpusztító, 5
érzékeny rovarfélék például az alábbiak:

<i>Bogárfélék</i>	<i>Hártyásszárnyúak</i>
Anobium punctatum	Sirex juvencus
Apathe monachus	Urocerus augur
Bostrychus capucinus	Urocerus gigas
Chlorophores pilosus	Urocerus gigas taignus
Dendrobium pertinex	
Dinoderus minutus	<i>Termeszfélek</i>
Ernobius mollis	Coptotermes formosanus
Heterobostrychus brunneus	Cryptotermes brevis
Hylotrupes bajulus	Heterotermes indicola
Lyctus africanus	Kalotermes flavicollis
Lyctus brunneus	Mastotermes darwiniensis
Lyctus linearis	Reticulitermes flavipes
Lyctus planicollis	Reticulitermes lucifugus
Lyctus pubescens	Reticulitermes santoniensis
Minthea rugicollis	Zootermopsis nevadensis
Priobium carpini	
Ptilinus pecticornis	
Sinoxylon spp.	
Trogoxylon aequale	
Tryptodendron spp.	
Xestobium rufovillosum	
Xyleborus spp.	

A közvetlenül felhasználásra kerülő szinergetikus keverékek és készítmények a hatóanyagokat külön-külön tartalmazó készítményekből vagy magukból a technikai hatóanyagokból készíthetők el olyan módon, hogy azokat összekeverjük és/vagy vizes vagy szerves közeggel hígítjuk és/vagy adott esetben további, a fentiekben megadott segédanyagokat adunk hozzá. Ezen elkülönített készítmények általában a fentiekben, a mindkét hatóanyagot tartalmazó készítményeknél megadottak lehetnek. Bizonyos felhasználók számára különösen előnyösek lehetnek a közvetlenül felhasználásra alkalmas formában, a két, technikai állapotú hatóanyagból előállított készítmények, amelyek a találmány szerinti metkonazol és egy fungicid triazol szinergetikus keverékeinek felhasználásában a felhasználónak a lehető legnagyobb flexibilitást biztosítják.

A találmány tárgyát képezi továbbá eljárás gombák leküzdésére olyan módon, hogy növényeket vagy megjelenési helyüket, vagy növényi eredetű anyagokat, így például faanyagot; vagy papírgyártásnál alkalmazott fapépet, vagy biológiailag lebontható anyagokat egyidejűleg, elkülönítetten vagy egymás után a találmány szerinti szinergetikus fungicid készítmény hatásos mennyiségével kezelünk.

A találmány tárgyát képezi továbbá eljárás faanyag, fából készült termékek és biológiailag lebontható anyagok gombák által okozott pusztulásának megővésére, olyan módon, hogy a fenti szinergetikus keveréket vagy készítményt az adott faanyagra vagy faanyagba, vagy fából készült termékekre vagy a termékekbe, vagy biológiai lebontható anyagokra vagy anyagokba juttatjuk.

Az I képletű metkonazol és a II fungicid triazol a növényekre vagy azok előfordulási helyére vagy növényi eredetű anyagokra, például faanyagra, vagy biológiailag lebontható anyagokra, például textiliákra alkalmazhatók egyidejűleg, vagy egymás után olyan időintervallumon belül, amelyben a két hatóanyag gombaellenes hatása szinergetikusan kombinálódik, így például 24 órán belül. E felhasználási formákban a hatóanyagokat adott esetben a hasonló készítmények előállításához szokásosan alkalmazott segédanyagokkal, például vivőanyagokkal, felületaktív anyagokkal vagy más hasznos segédanyaggal alkalmazhatjuk együtt. Így a találmány tárgyát képezi továbbá I képletű metkonazolt, annak egy sóját, sztereoizomerjét vagy sztereoizomerjeinek valamely keverékét és egy II fungicid triazolt, annak egy sóját, sztereoizomerjét vagy sztereoizomereinek valamely keverékét tartalmazó termékek mint kombinációs készítmények, amelyek egyidejűleg, elkülönítetten vagy egymás után használatosak a fungicid alkalmazás során.

E termékek lehetnek olyan készletek, amelyek a két hatóanyagot, előnyösen formulázottan, tartalmazó tartályokból állnak. Ez esetekben általában a hatóanyagok formulázása a fentiekben a mindkét hatóanyagot tartalmazó készítményekkel azonos típusú készítményeket jelent.

A találmányt az alábbi példákkal világítjuk meg közelebbről az oltalmi kör korlátozása nélkül. A példákban az egyes alkotórészeket tömegben fejezzük ki, az ettől eltérő eseteket külön jelezzük. A százalékos adatok minden esetben tömeg%-ban értendők.

A) KÉSZÍTMÉNYPÉLDÁK (Növényvédelmi alkalmazás)

1. példa: Nedvesíthető porkészítmény

	a)	b)	c)
metkonazol	10%	25%	0,25%
fungicid triazol (azakonazol)	10%	25%	0,25%
nátrium-lignoszulfát	5%	5%	5%
nátrium-lauril-szulfát	3%	–	–
nátrium-diizobutil-naftalin-szulfonát	–	6%	6%
oktil-fenol-polietilén-glikoléter (7–8 mol etilén-oxid)	–	2%	2%
nagy diszperzitású kovasav	5%	27%	27%
kaolin	5%	10%	–
nátrium-klorid	67%	–	59,5%

A hatóanyagokat és segédanyagokat alaposan összekeverjük, majd a keveréket egy megfelelő aprító malomban aprítjuk, majd a kapott nedvesíthető port vízzel hígítva a kívánt koncentrációjú szuszpenziót készítjük.

2. példa: Emulgeálható koncentrátum

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	5%	0,5%	7%	9%
fungicid triazol (bromokonazol)	5%	0,5%	3%	1%
oktil-fenol- polietilén-glikol-éter (4–5 mol etilén- oxid)	3%	3%	3%	3%
kalcium-dodecil- benzolszulfonát	3%	3%	3%	3%
ricinusolaj poliglikol-éter (36 mol etilén-oxid)	4%	4%	4%	4%
ciklohexanon	30%	10%	30%	30%
dimetil-benzol-ke- verékek	50%	79%	50%	50%
	e)	f)	g)	h)
metkonazol	5%	2,5%	4%	9%
fungicid triazol (tebukonazol)	5%	2,5%	1%	1%
kalcium-dodecil- benzolszulfonát	5%	8%	8%	5%
ricinusolaj poli- etilén-glikol-éter (36 mol etilén-oxid)	5%	–	–	5%
tributil-fenol-poli- etilén-glikol-éter (30 mol etilén-oxid)	–	12%	12%	–
ciklohexanon	–	15%	15%	–
dimetil-benzol- keverékek	80%	60%	60%	80%

A fenti koncentrátumból vízzel hígítva a kívánt töménységű emulziót állíthatjuk elő.

3. példa: Porkészítmény

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	0,05%	0,5%	0,075%	0,095%
fungicid triazol (ciprokonazol)	0,05%	0,5%	0,025%	0,005%
talkum	99,9%	–	99,9%	99,9%
kaolin	–	99%	–	–

Használatra alkalmas porkészítményt a hatóanyagok vívőanyagokkal történő összekeverésével nyert keverék megfelelő malomban végzett őrlésével állítunk elő.

4. példa: Extrudált granulátum

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	5%	0,5%	9,5%	0,9%
fungicid triazol (difenokonazol)	5%	0,5%	0,5%	0,1%

5

	a)	b)	c)	d)
nátrium- lignoszulfát	2%	2%	2%	2%
karboxi-metil- cellulóz	1%	1%	1%	1%
kaolin	87%	96%	87%	96%

10 A hatóanyagokat összekeverjük és a segédanyagokkal összeapritjuk. A keveréket ezután vízzel nedvesítjük, majd extrudáljuk és légáramban szárítjuk.

15

	e)	f)	g)	h)
metkonazol	2,5%	5%	4,5%	8%
fungicid triazol (epoxikonazol)	2,5%	5%	0,5%	2%
kaolin	94%	–	94%	–
nagy diszperzitású kovasav	1%	–	1%	–
attapulgit	–	90%	–	90%

20

25 A hatóanyagokat diklór-metánban feloldjuk, az oldatot a vívőanyagra permetezzük, majd az oldószert vákuumban eltávolítjuk.

5. példa: Bevonattal ellátott granulátum

30

	a)	b)	c)
metkonazol	1,5%	4%	9%
fungicid triazol (tritikonazol)	1,5%	1%	1%
polietilén-glikol (mol wt. 200)	2%	2%	2%
kaolin	95%	93%	88%

35

6. példa: Szuszpenziós koncentrátum

40

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	20%	2,5%	40%	30%
fungicid triazol (hexakonazol)	20%	2,5%	8%	1,5%
etilén-glikol	10%	10%	10%	10%
nonil-fenol- polietilén-glikol-éter (15 mol etilén-oxid)	6%	1%	5%	7,5%
nátrium- lignoszulfát	10%	5%	9%	11%
karboxi-metil-cellu- lóz	1%	1%	1%	1%
37% vizes formaldehidoldat	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
szilikonolaj, 75%- os vizes emulzió	0,8%	0,8%	0,8%	0,8
víz	32%	77%	26%	38%

45

50

55

60

A hatóanyagokat a segédanyagokkal alaposan összekeverjük. A kapott szuszpenziós koncentrátumból vízzel végzett hígítással a kívánt koncentrációjú szuszpenzió előállítható.

	e)	f)	g)
metkonazol	5%	2,5%	10%
fungicid triazol (penkonazol)	5%	2,5%	5%
polietilén-glikol (MG 400)	70%	–	–
N-metil-2-pirrolidon	20%	–	–
epoxidizált kókuszolaj	–	1%	1%
petróleum desztillátum (forrásponttartomány: 160–190 °C)	–	94%	84%

A fenti oldatok mikrocseppek formában történő felhasználásra alkalmasak.

B) KÉSZÍTMÉNYPÉLDÁK (Faanyagok megóvása)

7. példa: Vízzel hígítható koncentrátum

	a)	b)	c)	d)
metkonazol	3	2	1	0,5
triazol (propikonazol)	1	2	3	3,5
$\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$	14	14	14	14
monoetanolamin	33,5	33,5	33,5	27
víz	19	10,5	10,5	10,5
nonil-fenol-polietilén-glikol-éter (10 mol etilén-oxid)	10	10	10	10
propilén-glikol	6	6	6	6
bórsav	7,5	–	–	–
propionsav	6	–	–	–
benzoesav	–	22	22	21
polimin (n=150)	–	–	–	7,5

C) Biológiai példák

8. példa

Az I és II vegyületek keverékeinek vagy kompozícióinak szinergetikus hatását az I és II hatóanyagok önmagukban kifejtett hatásával való összehasonlítással demonstrálhatjuk. A hatóanyagok *Coriolus versicolor*, *Gloeophyllum trabeum*, *Coniophora puteana*, *Poria monticola*, *Coriolus versicolor* és *Lentinus edodus* micélia növekedésére és a spóraképzésre kifejtett hatását az úgynevezett „poison late” (késői mérgező hatás) vizsgálattal határoztuk meg. A fungicid(ek) szükséges koncentrációját úgy állapítottuk meg, hogy az I, II hatóanyagokat vagy kombinációjukat tartalmazó 50%-os vizes etanollal készített oldatokat számított mennyiségű steril

vízzel hígítottuk, majd az oldatokat Petri-csészébe öntöttük, majd malátaxtraktum agart (3%) aseptikusan hozzáadtunk, végül rázatással egyenletes diszperziót képeztünk. Minden egyes lemezt ezután egy aktívan növekedő telep széléből vett micéliummal inkoluláltunk. Az inkubálást 22 °C-on 70% relatív nedvességtartalom mellett annyi ideig végeztük, hogy az alatt a kontrollok esetében teljes növekedés menjen végbe. Ekkor a telepek átmérőjét megmértük. A relatív hatékonyságot úgy számítottuk, hogy 100%-nak vettük azt az esetet, ha nem volt gombanövekedés (ez megfelel 0 mm átmérőnek). A hatóanyagok önmagukban mért hatásából a várt E aktivitást az úgynevezett Colby-formula szerint (Colby, S. R. Weeds, 15, 20–22, 1967) számítottuk:

$$E = X + Y - \frac{X \cdot Y}{100}$$

ahol X és Y az egyes hatóanyagok relatív hatását fejezik ki. Szinergetikus hatásról akkor beszélhetünk, ha a kapott hatás meghaladja a számított aktivitást.

Az eredményeket az 1. táblázatban összegezzük.

1. táblázat

Propikonazol, metkonazol és keverékeik hatása különféle törzsekkel szemben

25

30

35

40

45

50

55

60

Propikonazol konc. (ppm)	Metkonazol konc. (ppm)	Mért hatás (%)	Számított hatás (%)
10		90	
5		86	
2,5		80	
		92	
10		100	99
5		100	99
2,5		100	98
Coniophora puteana			
1,25		46	
	0,5	18	
	0,25	14	
	0,125	0	
1,25	0,5	76	56
1,25	0,25	78	54
1,25	0,125	84	46
Poria monticola			
1,25		72	
	0,25	28	
	0,125	8	
1,25	0,25	86	80
1,25	0,125	84	74
Coriolus versicolor			
2,5		80	
1,25		58	

1. táblázat (folytatás)

Propikonazol konc. (ppm)	Metkonazol konc. (ppm)	Mért hatás (%)	Számított hatás (%)
	0,5	16	
	0,25	0	
2,5	0,5	100	83
2,5	0,25	100	80
1,25	0,5	100	65
1,25	0,25	100	58
Lentinus elodus			
5		79	
2,5		53	
1,25		19	
	0,125	66	
5	0,125	100	93
2,5	0,125	100	84
1,25	0,125	100	72

9. példa

Melegházi kísérletben a metkonazol és propikonazol szinergetikus hatását *Erysiphe graminis* penész por ellen búza és árpa növényeken vizsgáltuk.

ANYAGOK ÉS MÓDSZEREK

A vizsgálandó vegyületeket 10 percen át „Pulverisette 5” típusú (Fritsch GmbH) golyós malomban mikronizáltuk, majd diszpergensként 0,05% macragolt tartalmazó desztillált vízben szuszpendáltuk. A kezelést a következőképpen végeztük: kéthetes, 8 cm átmérőjű műanyag edényben kerti talajon nevelt búza- és árpahajtásokat a vizsgálandó vegyület megfelelő dózisával permeteztünk. A kezelés után 4 órával a növényeket *Erysiphe graminis* conidiummal (amelyet fertőzött búza-, illetve árpanövényekről nyertünk) beporoztunk, és ezután melegházba helyeztük őket. Egy hét múlva a fertőzés súlyosságát vizuálisan állapítottuk meg, és a fertőzöttséget a kezeletlen kontrollhoz (100%-os gombásodás) viszonyított%-ban kifejezett gombásodással.

A szinergizmus mértékét a várt%-os értékekhez viszonyított, megfigyelt%-os gombásodás alapján, Limpel képletével, melyet gyakran Colby-képletként említenek (Richer, 1987, Colby, 1967, Limpel et al., 1962),

$$E = \frac{A \cdot B}{100}$$

számítottuk. A képletben

E = a várt %-os gombásodás, amelyet az 1. számú vegyület *a* és 2. számú vegyület *b* dózisának kombinációja esetén kapnánk, feltéve az egyszerű hatásösszegződést (úgynevezett additív kombináció);

A = a megfigyelt %-os gombásodás, amelyet az 1. számú vegyület *a* dózisa önmagában történő alkalmazása esetén figyelünk meg;

B = a megfigyelt %-os gombásodás, amelyet a 2. számú vegyület *b* dózisa önmagában történő alkalmazása esetén figyelünk meg.

Abban az esetben, ha a megfigyelt %-os gombásodás lényegesen kisebb, mint a várt érték, úgy szinergizmust tételezhetünk fel.

Eredmények

Az *Erysiphe graminis* búzanövényre kifejtett hatását, amelyet a %-ban kifejezett gombásodással jellemzünk, a 2. táblázatban szereplő adatokkal illusztráljuk, ahol a zárójelben szereplő számok a várt gombásodást adja meg.

2. táblázat

Propikonazol és metkonazol kombinációival kezelt búzanövényen *Erysiphe graminis* által okozott gombásodás %-ban kifejezve. Az egyes értékek hat ismétlés átlagának felelnek meg.

		propikonazol (ppm)			
		1	0,5	0,25	0
metkonazol (ppm)	1	6 (79)	8 (88)	12 (88)	88
	0,5	20 (90)	58 (100)	100 (100)	100
	0,25	27 (90)	80 (100)	100 (100)	100
	0	90	100	100	100

A 2. táblázatból kitűnik, hogy a propikonazol:metkonazol = 1:1, 1:2, 1:4, 2:1 és 4:1 összetételű kombinációkkal szinergetikus hatást kaptunk.

Az *Erysiphe graminis* árpanövényre kifejtett hatását a 3. táblázatban adjuk meg. Ez esetben is a gombafertőzés várt mértékét zárójelben adjuk meg.

3. táblázat

Propikonazol és metkonazol különféle kombinációival kezelt árpanövény fertőzése. A megadott értékek hat ismétlés átlagának felelnek meg.

		propikonazol (ppm)			
		8	4	2	0
metkonazol (ppm)	2	7 (30)	38 (100)	100 (100)	100
	1	100 (100)	100 (100)	100 (100)	100
	0,5	100 (100)	100 (100)	100 (100)	100
	0	30	100	100	100

Miként az kitűnik a fentiekből, a 2:1 és 4:1 propikonazol:metkonazol arányú kombinációkkal szinergetikus hatást kaptunk.

Irodalmi hivatkozások:

- Colby, S. R. (1967), Weeds 15:20–22,
 Limpel, L. E. et al (1962), Proc. N. E. Weed Control
 Conf., 16:48–63,
 Richer D. L. (1987), Pestic. Sci., 19:309–315.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Szinergetikus készítmény, amely (I) képletű metkonazol, annak valamely sóját, sztereoizomerjét vagy sztereoizomerjei keverékét és legalább egy (II) fungicid hatású triazol, annak valamely sóját, sztereoizomerjét vagy sztereoizomerjei keverékét, valamint egy vivőanyagot tartalmaz, ahol a (II) fungicid hatású triazol lehet azakonazol, bromukonazol, ciprokonazol, difenokonazol, epoxikonazol, fenbukonazol, hexakonazol, penkonazol, tebukonazol vagy tritikonazol, és az I és II hatóanyagok 20:1 és 1:20 közötti tömegarányban vannak jelen.

2. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amelyben az (I) és (II) hatóanyagok 5:1 és 1:5 közötti tömegarányban vannak jelen.

3. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amely egy kationos felületaktív anyagot is tartalmaz.

4. Az 1. igénypont szerinti készítmény, amely egy részvegyületet is tartalmaz.

5. A 4. igénypont szerinti készítmény, amely egy nemionos felületaktív anyagot is tartalmaz.

6. Egy (I) képletű metkonazol, annak valamely sóját, sztereoizomerjét vagy sztereoizomerjei keverékét és legalább egy (II) fungicid hatású triazol, annak valamely sóját, sztereoizomerjét vagy sztereoizomerjei keverékét, valamint egy vivőanyagot tartalmazó szinergetikus készítmény alkalmazása faanyagok, fából készült termékek, biológiailag lebontható anyagok és bevonatok gombák elleni védelmére, ahol a (II) fungicid hatású triazol lehet azakonazol, bromukonazol, ciprokonazol, difenokonazol, epoxikonazol, fenbukonazol, hexakonazol, penkonazol, propikonazol, tebukonazol vagy tritikonazol, és az (I) és (II) hatóanyagok 20:1 és 1:20 közötti tömegarányban vannak jelen.

7. A 6. igénypont szerinti alkalmazás, ahol a (II) fungicid hatású triazol propikonazol.

8. A 6. vagy 7. igénypont szerinti alkalmazás, ahol az (I) és (II) hatóanyagok 5:1 és 1:5 közötti tömegarányban vannak jelen.

9. A 6. vagy 7. igénypont szerinti alkalmazás, amelynek során a kompozíciót faanyagra, fából készült termékekre, biológiailag lebontható anyagokra vagy bevonatokra zárt, nyomás alatti vagy vákuumrendszerben végzett kezeléssel alkalmazzuk.

10. A 6. vagy 7. igénypont szerinti alkalmazás, amelynek során a kompozíciót faanyagra, fából készült termékekre, biológiailag lebontható anyagokra vagy bevonatokra permetezéssel, atomizálással, porozással, szórással, öntéssel, ecseteléssel, bemerítéssel, átitatással vagy impregnálással végzett kezeléssel alkalmazzuk.

